

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-333569

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 37 頁)

(21)出願番号	特願平8-82922	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)4月4日	(72)発明者	東 久洋 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株 式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-78744	(72)発明者	松浦 正英 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株 式会社内
(32)優先日	平7(1995)4月4日	(72)発明者	酒井 俊男 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株 式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 大谷 保

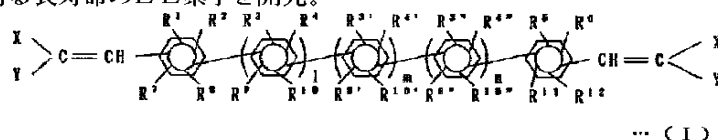
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【解決手段】 一般式 (I)

【課題】 EL発光特性に優れ、且つ、熱安定性にも優れ、長時間の駆動に耐え得る長寿命のEL素子を開発。

【化1】

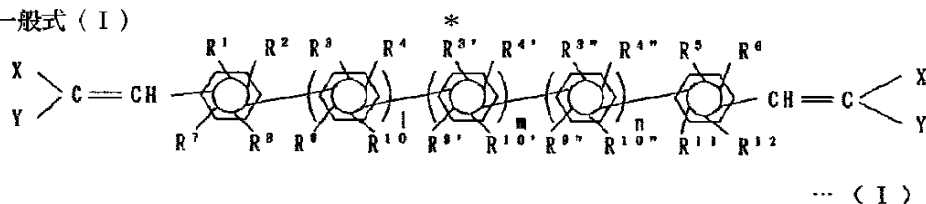


(式中の記号は、明細書に記載の通りである。)で表されるジスチリルアリーレン誘導体を含む有機エレクトロル

ミネッセンス素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(Ⅰ)

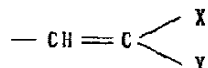


〔式中、1, m及びnはそれぞれ0又は1であり、且つ、(1+m+n) ≥ 1であり、

(1) 1=1, m=n=0の時

R¹～R¹²は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は

【化2】

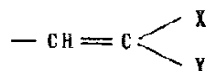


を示す。但し、R¹とR², R³とR⁴, R⁵とR⁶, R⁷とR⁸, R⁹とR¹⁰, R¹¹とR¹²のうち少なくとも1つは、互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成する。その場合ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。

(2) 1=m=1, n=0の時

R¹～R¹²については上記と同一であり、R^{3'}, R^{4'}, R^{9'}, R^{10'}はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は

【化3】



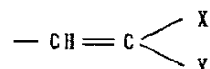
を示す。但し、R¹とR², R³とR⁴, R^{3'}とR^{4'}, R⁵とR⁶, R⁷とR⁸, R⁹とR¹⁰, R^{9'}とR^{10'}, R¹¹とR¹²は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していてもよい。その場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。また、R²とR³, R⁴とR^{3'}, R^{4'}とR⁵, R⁸とR⁹, R¹⁰とR^{9'}, R^{10'}とR¹¹は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していてもよい。その場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。

(3) 1=m=n=1の時

R¹～R¹², R^{3'}, R^{4'}, R^{9'}, R^{10'}については上記と同一であり、R^{3''}, R^{4''}, R^{9''}, R^{10''}はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ※50

※基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は

【化4】



を示す。但し、R¹とR², R³とR⁴, R^{3'}とR^{4'}, R^{3''}とR^{4''}, R⁵とR⁶, R⁷とR⁸, R⁹とR¹⁰, R^{9'}とR^{10'}, R^{9''}とR^{10''}, R¹¹とR¹²は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していてもよい。その場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。また、R²とR³, R⁴とR^{3'}, R^{4'}とR^{3''}, R^{4''}とR⁵, R⁸とR⁹, R¹⁰とR^{9'}, R^{10'}とR^{9''}, R^{10''}とR¹¹は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していてもよい。その場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。X及びYは、それぞれ独立に置換又は無置換の炭素数6～20のアリール基を示す。XとYの置換基同士が結合して置換又は無置換の飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成してもよい。ここで置換基とは炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示す。これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。〕で表されるジスチルアリレン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 請求項1記載のジスチルアリレン誘導体を、一対の電極間に挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 請求項1記載のジスチルアリレン誘導体を、発光層の構成材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 請求項1記載のジスチルアリレン誘導体のうち、1=1, m=n=0の化合物を発光層の構成材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 請求項1記載のジスチルアリレン誘導体のうち、1=m=1, n=0の化合物を発光層の構成材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 請求項1記載のジスチリルアリーレン誘導体のうち、 $l=m=n=1$ の化合物を発光層の構成材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」と略記する。）に関し、詳しくは、長期間の使用に耐え得るジスチリルアリーレン誘導体からなる有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため耐衝撃性に優れるという特徴を有しており、薄型ディスプレイ素子、液晶ディスプレイのバックライト、平面光源などに用いられている。現在実用化されているEL素子は、分散型EL素子である。この分散型EL素子は、数10V、10kHz以上の交流電圧を必要とするため駆動回路が複雑になっている。一方、有機薄膜EL素子は駆動電圧を10V程度まで低下させることが出来、高輝度に発光するため近年盛んに研究が行われ、多くの有機薄膜EL素子が開発されている（C.W.Tang and S.A.VAN Slyke, Appl. Phys. Lett., vol. 51, pp. 913-915 (1987) ; 特開平63-264629号公報）。これらの有機薄膜EL素子は、透明電*

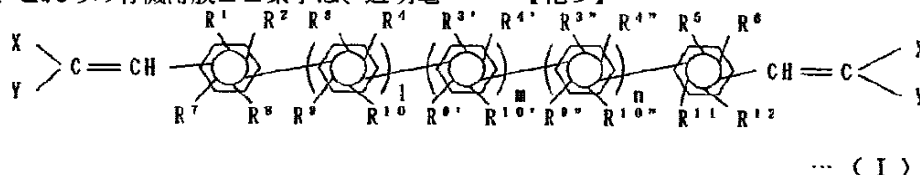
*極／正孔注入層／発光層／背面電極の積層型であり、正孔注入層により効率よく正孔を発光層内へ注入することができる。有機EL素子の中で、高輝度の青色発光をするものは、既に知られているが（特公平7-119407号）、一般に青色発光可能な化合物は、 π （パイ）電子の拡がり小さく、分子量も低く、そのためガラス転移温度（ T_g ）が低いものが多かった。従って、青色発光であり、且つ、熱安定性に優れたEL素子が望まれていた。熱安定性を保持させるために、発光材料をダイマー構造やオリゴマー構造にした例もあるが、このような場合には、ガラス転移温度 T_g が高くなり熱安定性には優れるものの、EL発光特性が低くなるという問題点があった。このようなことから、従来、EL発光特性に優れ、且つ、熱安定性にも優れた青色発光素子を提供することは困難であった。

【0003】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、EL発光特性に優れ、且つ、熱安定性にも優れた青色発光素子を開発すべく鋭意検討した結果、中心骨格にポリフェニルを有するジスチリルアリーレン誘導体を用いることにより、上記目的を達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0004】すなわち本発明は、一般式（I）

【化5】

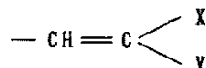


【0005】〔式中、 l, m 及び n はそれぞれ0又は1であり、且つ、 $(1+m+n) \geq 1$ であり、

(1) $l=1, m=n=0$ の時

$R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は

【化6】



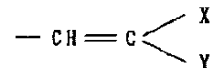
を示す。但し、 R^1 と R^2, R^3 と R^4, R^5 と R^6, R^7 と R^8, R^9 と R^{10}, R^{11} と R^{12} のうち少なくとも1つは、互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成する。その場合ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。

(2) $l=m=1, n=0$ の時

$R^1 \sim R^{12}$ については上記と同一であり、 $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1

※～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は

【化7】



を示す。但し、 R^1 と R^2, R^3 と R^4, R^5 と R^6, R^7 と R^8, R^9 と R^{10}, R^{11} と R^{12} は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していてもよい。その場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。また、 R^2 と R^3, R^4 と R^5, R^6 と R^7, R^8 と R^9, R^{10} と R^{11}, R^{12} は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していてもよい。その場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。

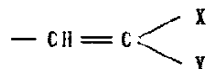
(3) $l=m=n=1$ の時

$R^1 \sim R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}$ については上記と同一であり、 $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30}$ はそれぞれ独立

5

に水素原子または炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は

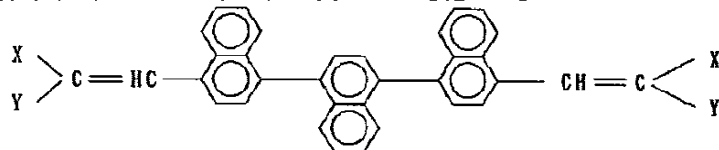
【化8】



を示す。但し、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 $\text{R}^{3'}$ と $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{3''}$ と $\text{R}^{4''}$ 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} 、 $\text{R}^{9'}$ と $\text{R}^{10'}$ 、 R^9 と $\text{R}^{10''}$ 、 R^{11} と R^{12} は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していてもよい。その場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。また、 R^2 と R^3 、 R^4 と $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$ と $\text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{4''}$ と R^5 、 R^8 と R^9 、 R^{10} と $\text{R}^{9'}$ 、 $\text{R}^{10'}$ と $\text{R}^{9''}$ 、 $\text{R}^{10''}$ と R^{11} は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していてもよい。その場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。X及びYは、それぞれ独立に置換又は無置換の炭素数6～20のアリール基を示す。XとYの置換基同士が結合して置換又は無置換の飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成してもよい。ここで置換基とは炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示す。これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。〕で表されるジスチルアリレン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。また、本発明は上記ジスチルアリレン誘導体を、一対の電極間に挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子、及び、上記ジスチルアリレン誘導体を、発光層の構成材料としても用いた有機エレクトロルミネッセンス素子をも提供するものである。

【0006】

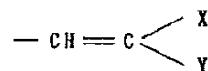
【発明の実施の形態】本発明は、上記一般式(I)で表されるジスチルアリレン誘導体を含む有機EL素子である。ここで、一般式(I)において、l、m及*



【0008】などが挙げられる。 R^7 と R^8 がヘテロ原子Oを介し、飽和5員環を形成し、 R^{11} と R^{12} がヘテロ原子Nを介し、飽和5員環を形成し、 R^3 と R^4 、 R^9 と R^{10} がそれぞれ不飽和6員環を形成する場合は、

* R^n はそれぞれ0又は1であり、且つ、 $(1+m+n) \geq 1$ である。式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は

【化9】



を示す。ここで、炭素数1～6のアルキル基としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 i -ペンチル基、 t -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 i -ヘキシル基などが挙げられる。炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、 i -プロポキシ基、ブチルオキシ基、 i -ブチルオキシ基、 sec -ブチルオキシ基、 i -ペンチルオキシ基、 t -ペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基などが挙げられる。炭素数6～18のアリールオキシ基としてはフェノキシ基、ナフチルオキシ基などが挙げられ、炭素数6～20のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、アミノ基は、 $-\text{NH}_2$ を示し、アルキルアミノ基は、 $-\text{NR}_2$ (R は炭素数1～6のアルキル基)を示し、アリールアミノ基は、 $-\text{NAr}_2$ (Ar は炭素数6～20のアリール基)を示す。また、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げられる。さらに、一般式(I)において、 $l=1$ 、 $m=n=0$ の場合には、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} のうち、少なくとも1つは、互いに結合して、飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成する。その場合ヘテロ原子(N、O、S)を介して環形成してもよい。これの具体的な例としては、 R^1 と R^7 、 R^9 と R^{10} 、 R^5 と R^6 がそれぞれ不飽和6員環を形成する場合は、

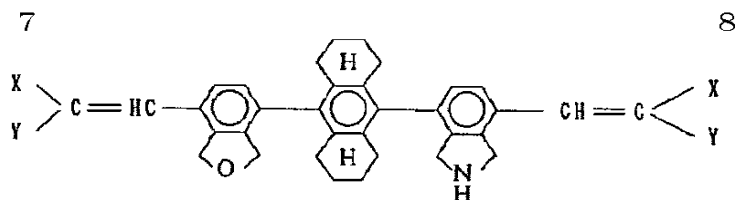
【0007】

【化10】

※¹⁰が、飽和6員環を形成する場合は、

【0009】

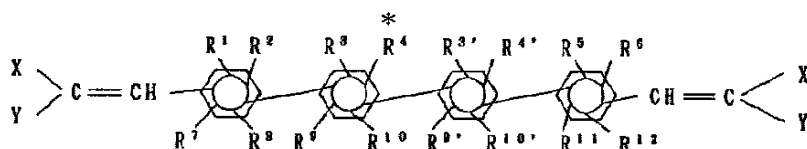
【化11】



【0010】などが挙げられる。さらに、一般式 (I) において、 $l=m=1$ 、 $n=0$ の場合には、下記のように一般式は表される。

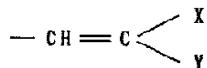
*【0011】

【化12】



【0012】(ここで、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は

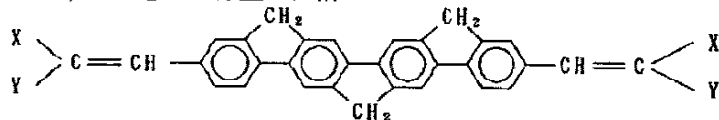
【化13】



を示す。X及びYは前記と同じである。)

R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 $R^{3'}$ と $R^{4'}$ 、 R^5 と R^6 、 R^7 と

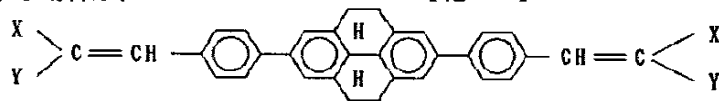
R^8 、 R^9 と R^{10} 、 $R^{9'}$ と $R^{10'}$ 、 R^{11} と R^{12} は互いに結※



【0014】などが挙げられる。 R^4 と $R^{3'}$ 、 R^{10} と $R^{9'}$ で飽和6員環を形成する場合は、

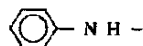
★【0015】

【化15】



【0016】などが挙げられる。 R^{10} が、

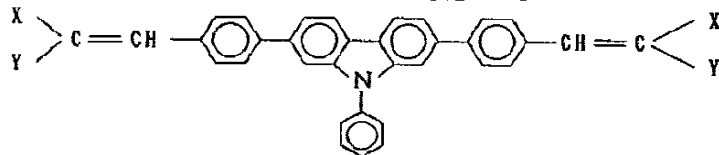
【化16】



☆【0017】であり、 $R^{9'}$ が水素の場合で5員環を形成する場合は、

【0018】

☆40 【化17】

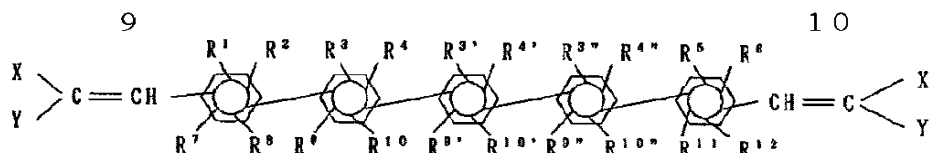


【0019】などが挙げられる。さらに一般式 (I) において $l=m=n=1$ の場合には、下記のように一般式は表される。

◆【0020】

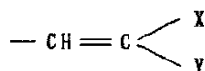
【化18】

◆



【0021】(ここで、 $R^3, R^4, R^3', R^4', R^3'', R^4'', R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロ

ゲン原子又は



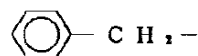
を示す。)

R^1 と R^2, R^3 と R^4, R^3' と R^4', R^3'' と R^4'', R^5 と R^6, R^7 と R^8, R^9 と R^{10}, R^9' と $R^{10'}, R^9''$ と $R^{10'', R^{11}}$ と R^{12} は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していても、あるいは、

* O, S)を介して環を形成してもよい。また、 R^2 と R^3, R^4 と R^3', R^4' と R^3'', R^4'' と R^5, R^6 と R^7, R^8 と R^9, R^{10} と R^9', R^{10}' と $R^9'', R^{10''}$ と R^{11} は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していても、あるいは、形成していなくてもよい。その場合、ヘテロ原子(N, O, S)を介して環を形成してもよい。

【0022】これらの具体的な例としては、 R^8, R^9, R^{10}, R^{11} が

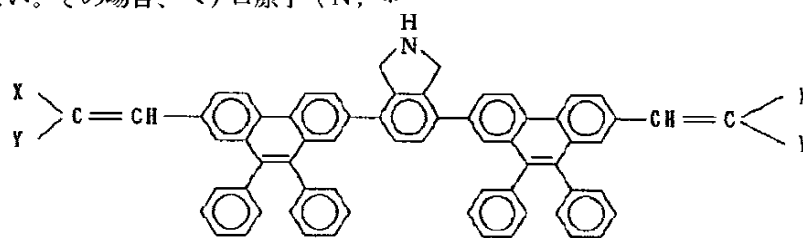
【化20】



であり、各々の不飽和の5員環を形成し、 R^3', R^4' がヘテロ原子Nを介し、飽和5員環を形成する場合は、

【0023】

【化21】



などが挙げられる。

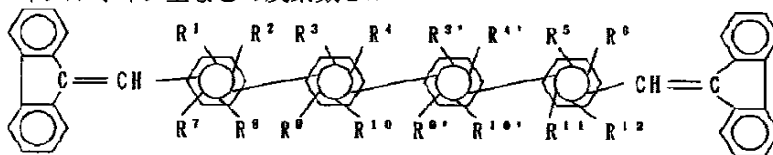
【0024】X及びYは、それぞれ独立に置換または無置換のフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基など炭素数6～20のアリール基を示す。ここで、置換基としては例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、i-プロポキシ基、ブチルオキシ基、i-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、i-ペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基などの炭素数1※

※～6のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基など炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基あるいはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子などのハロゲン原子が挙げられる。これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。

【0025】また、XとYは置換基と結合して置換または無置換の飽和5員環または飽和6員環を形成してもよい。具体的な飽和5員環または6員環を有するスチリル化合物としては、XとYが飽和5員環を形成する場合は、 $l=m=1, n=0$ の場合を例にして示すと、

【0026】

【化22】

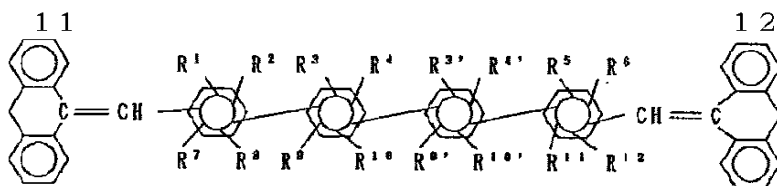


などが挙げられ、XとYが飽和6員環形成する場合は、

【0027】

★【化23】

★



などが挙げられる。

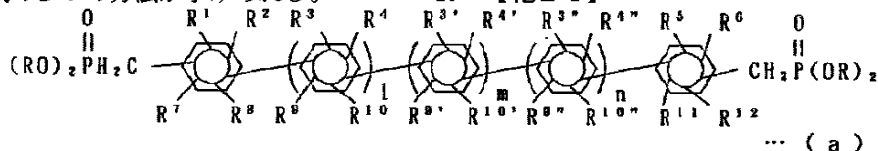
【0028】上記一般式(I)で表されるスチリル化合物は、種々の公知の方法によって製造することができる。具体的には、次の3つの方法が挙げられる。

*〔方法1〕

一般式(a)

【0029】

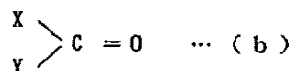
*10 【化24】



【0030】(式中、1, m及びnはそれぞれ0又は1であり、且つ、(1+m+n) ≥ 1である。また、R¹ ~ R¹², R^{3'}, R^{4'}, R^{9'}, R^{10'}, R^{3''}, R^{4''}, R^{9''}およびR^{10''}は前記と同じであり、Rは炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基を示す。)で表されるホスホン酸エステルと、一般式(b)

【0031】

【化25】



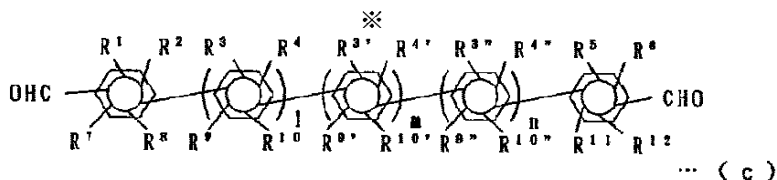
※【0032】(式中、X, Yは前記と同じである。)で表されるカルボニル化合物をを塩基存在下で縮合する方法(Wittig反応またはWittig-Hornor反応)により合成することができる。

〔方法2〕

一般式(c)

【0033】

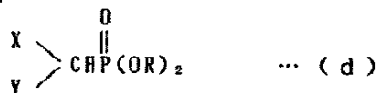
【化26】



【0034】(式中、1, m及びnはそれぞれ0又は1であり、且つ、(1+m+n) ≥ 1である。また、R¹ ~ R¹², R^{3'}, R^{4'}, R^{9'}, R^{10'}, R^{3''}, R^{4''}, R^{9''}およびR^{10''}は前記と同じである。)で表されるジアルデヒド化合物と一般式(d)

【0035】

【化27】



【0036】(式中、R, X, Yは前記と同じである。)で表されるホスホン酸エステルを塩基存在下で縮合する方法(Wittig反応またはWittig-Hornor反応)により合成することができる。

【0037】この合成で用いる反応溶媒としては、炭化水素、アルコール類、エーテル類が好ましい。具体的には、メタノール；エタノール；イソプロパノール；ブタノール；2-メトキシエタノール；1, 2-ジメトキシ

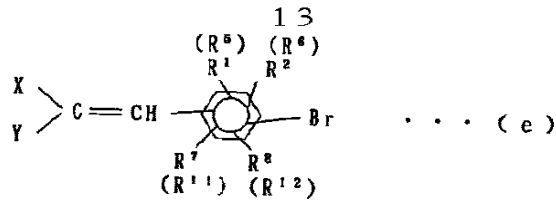
★エタン；ビス(2-メトキシエチル)エーテル；ジオキサン；テトラヒドロフラン；トルエン；キシレン；ジメチルスルホキシド；N, N-ジメチルホルムアミド；N-メチルピロリドン；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。特に、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシドが好適である。また、縮合剤としては苛性ソーダ、苛性カリ、ナトリウムアミド、水素化ナトリウム、n-ブチルリチウム、ナトリウムメチラート、カリウム-tert-ブトキシドなどのアルコラートが好ましく、特にn-ブチルリチウム、カリウム-tert-ブトキシドが好ましい。反応温度は、用いる反応原料の種類などにより異なり、一義的に定めることはできないが、通常は0℃~約100℃までの広範囲を指定できる。特に好ましくは0℃~室温の範囲である。

【0038】〔方法3〕

一般式(e)

【0039】

【化28】

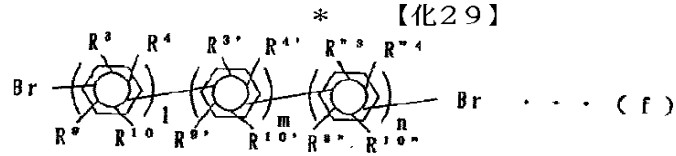


14

*【0040】(式中X, Y, R¹, R², R⁷, R⁸ またはR⁵, R⁶, R¹¹, R¹²は前記と同じである。)で表されるブromo体をMgと反応させて調整したグリニヤール試薬と、一般式(f)

【0041】

【化29】



【0042】(式中、1, m及びnはそれぞれ0又は1であり、且つ、(1+m+n) ≥ 1である。また、R³, R⁴, R⁹, R¹⁰, R^{3'}, R^{4'}, R^{9'}, R^{10'}, R^{3''}, R^{4''}, R^{9''}及びR^{10''}は前記と同じである。)で表されるジブromoアリーレンとを金属触媒下カップルさせるグリニヤール反応により、合成することができる。カップリングに用いる遷移金属錯体触媒としては、ニッケル触媒、パラジウム触媒が好適であり、NiCl₂(dppp)(東京化成), [NiCl₂(PPH₃)₂]や、PdCl₂(dppf), Pd(PPh₃)₄などが用いられる。反応溶媒としては、脱水した※

※ジエチルエーテル, THF, ジー-n-プロピルエーテル, ジー-n-ブチルエーテル, ジー-tert-プロピルエーテル, ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム), ジオキサン, ジメトキシエタン(DME)などを用いることができる。望ましくは、ジエチルエーテルあるいはTHFがよい。

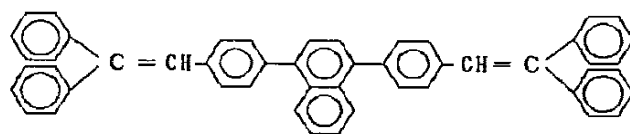
【0043】以下に、本発明で用いられる上記スチリル化合物の具体例(1)~(72)を挙げるが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0044】

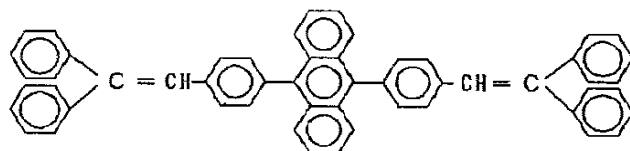
【化30】

15
(1)

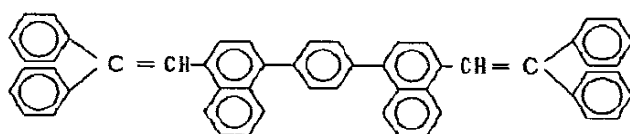
16



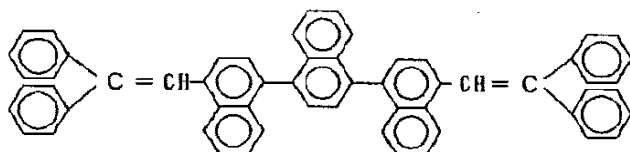
(2)



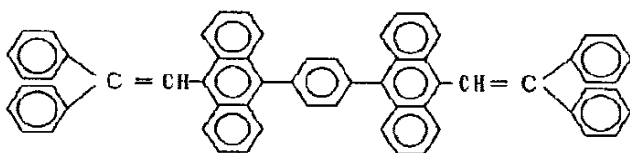
(3)



(4)



(5)

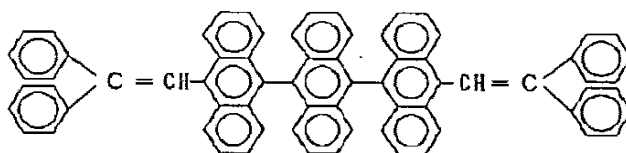


【0045】

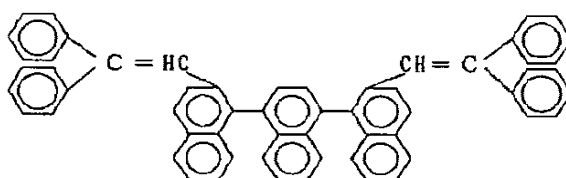
* * 【化31】

17
(6)

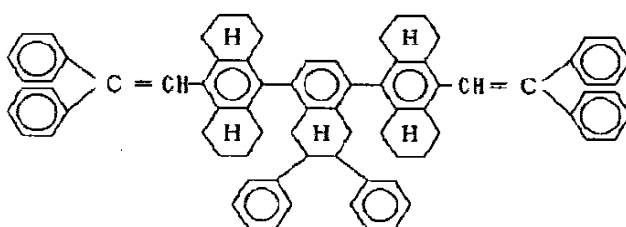
18



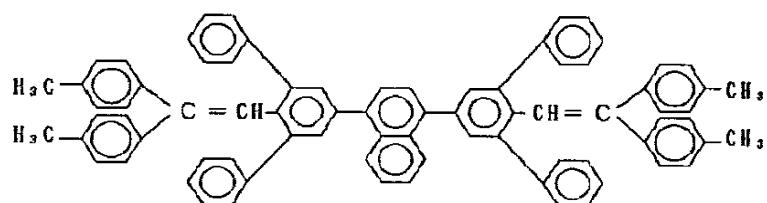
(7)



(8)



(9)



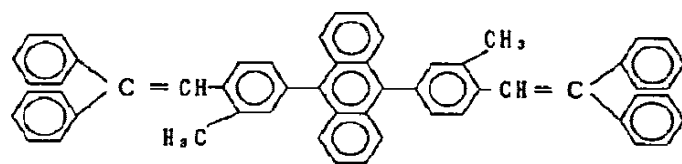
【0046】

* 30 * 【化32】

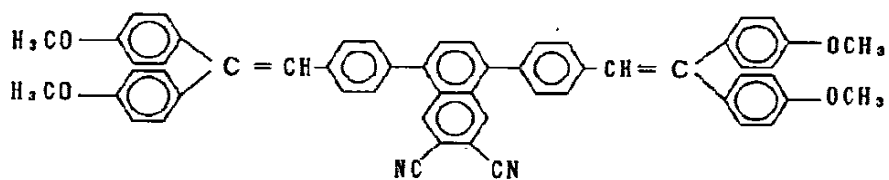
19

20

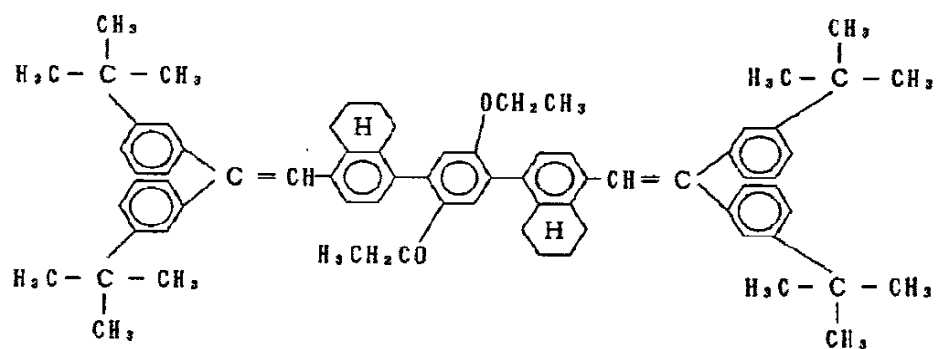
(10)



(11)



(12)

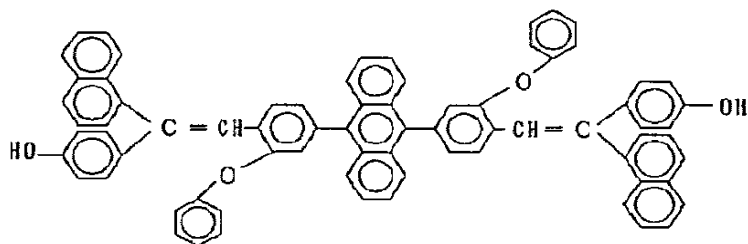


【0047】

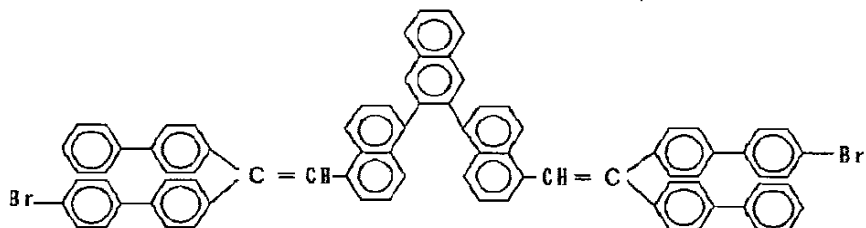
* * 【化33】

(13) 21

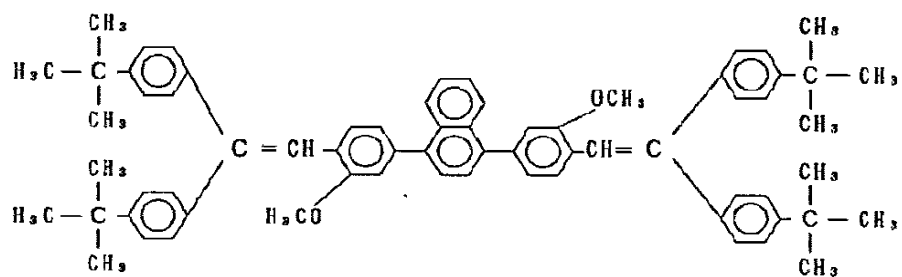
22



(14)



(15)

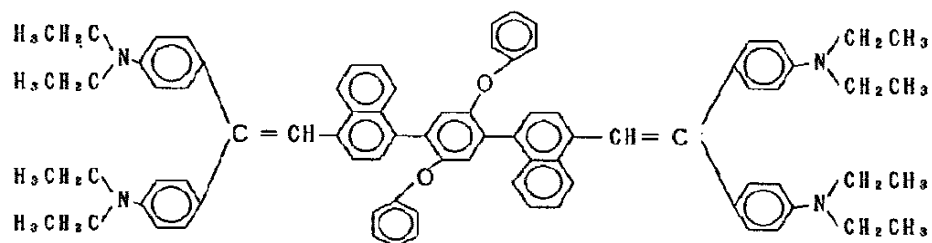


【0048】

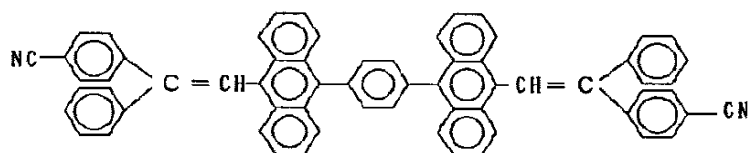
* * 【化34】

(16) 23

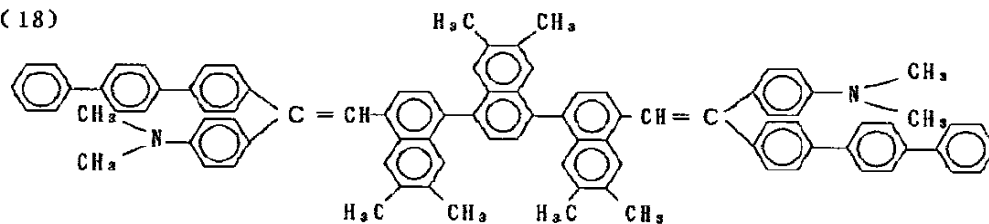
24



(17)



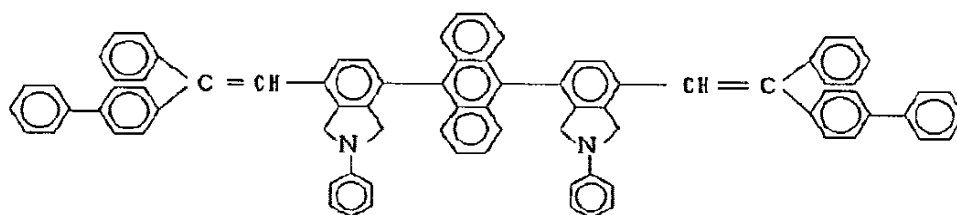
(18)



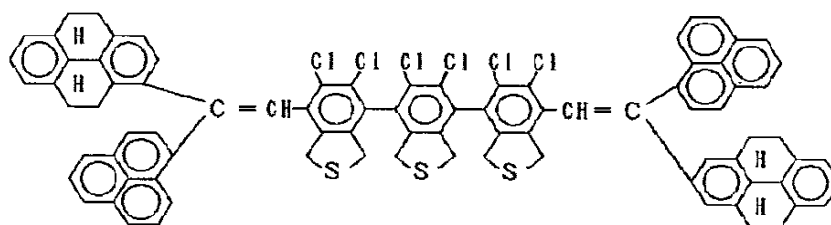
【0049】

* * 【化35】

(19)



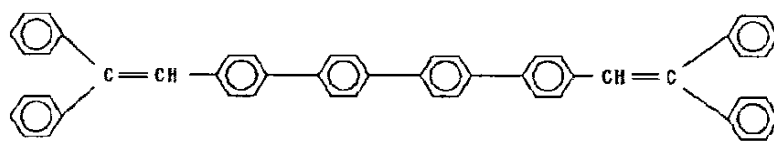
(20)



【0050】

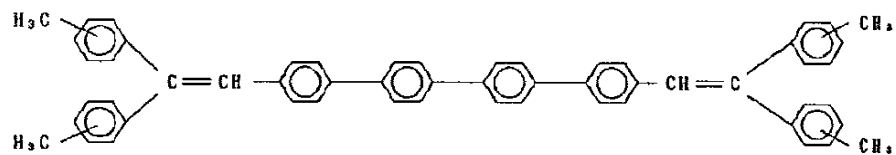
* * 【化36】

(21) 25

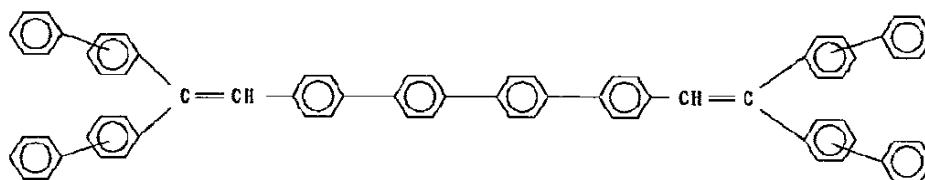


26

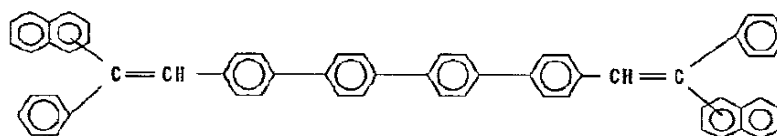
(22)



(23)



(24)

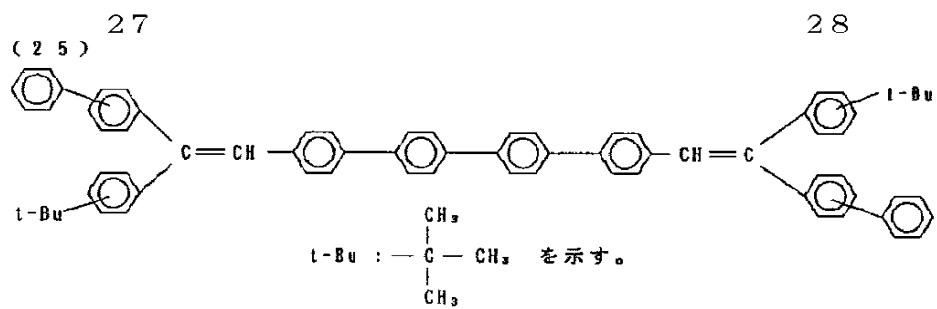


【0051】

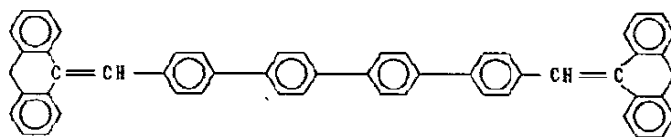
* * 【化37】

(15)

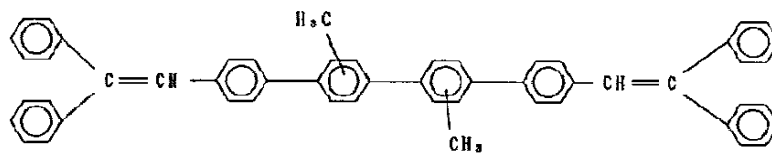
特開平8-333569



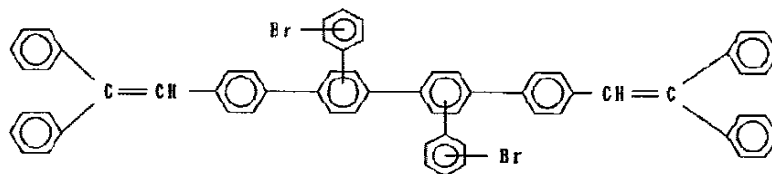
(26)



(27)

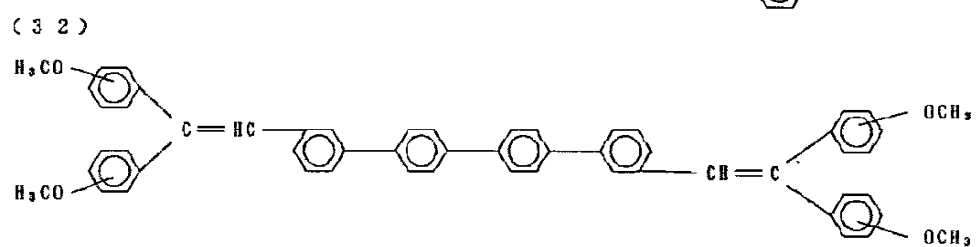
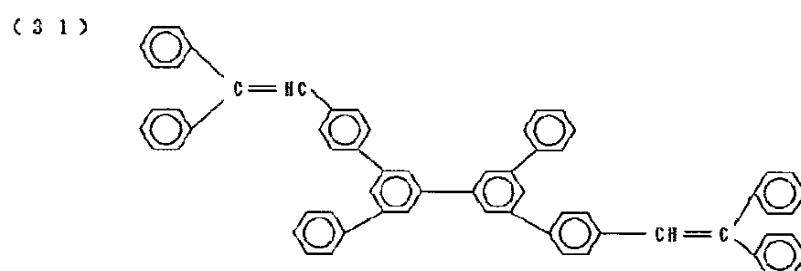
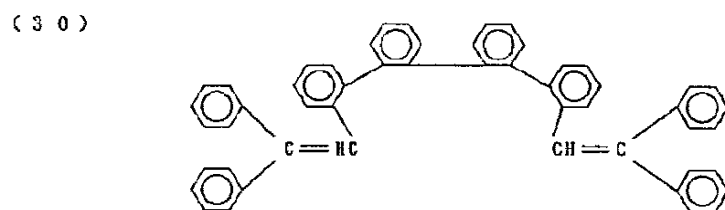
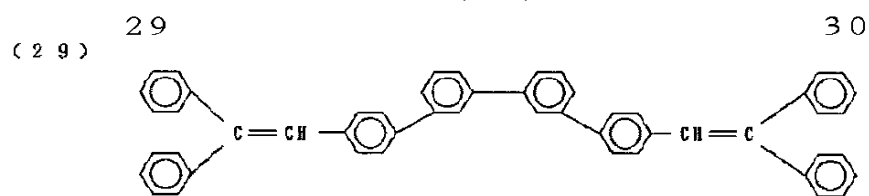


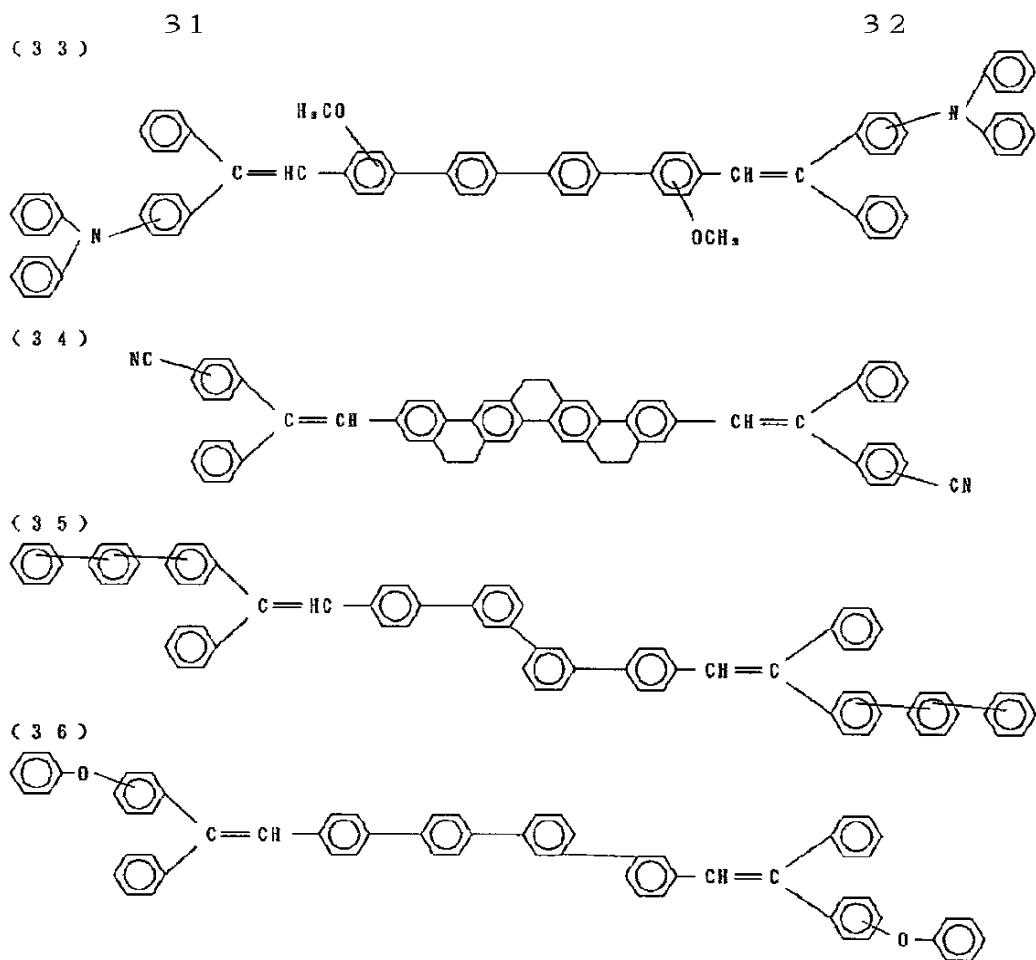
(28)



【0052】

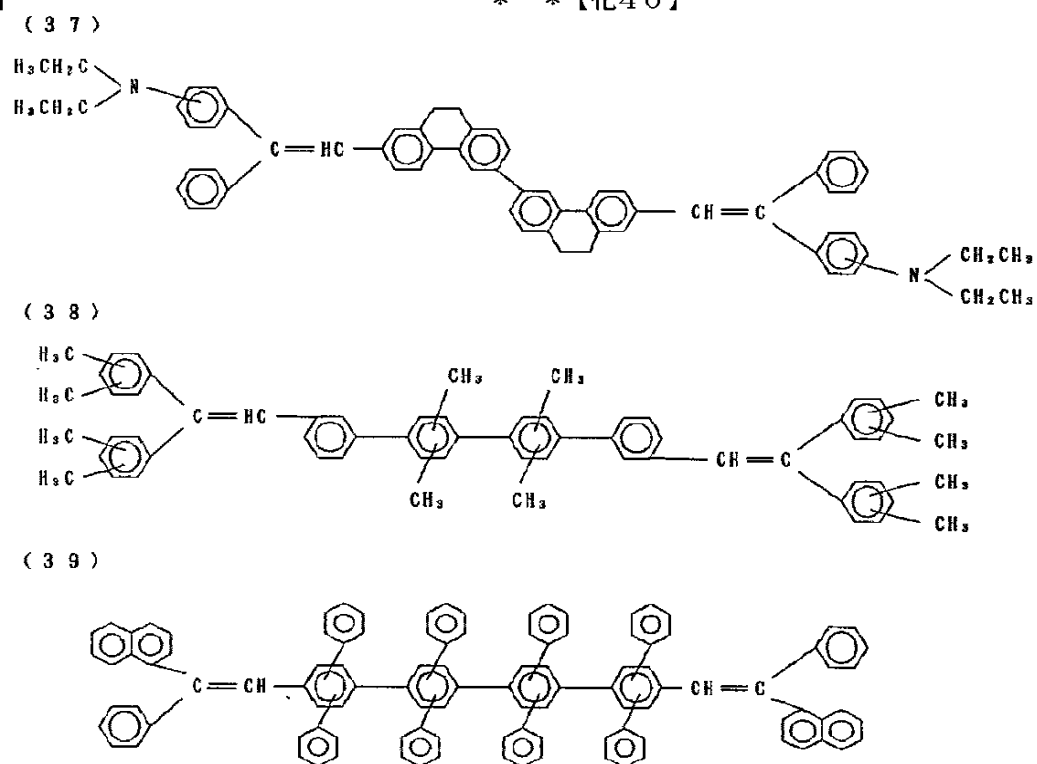
* * 【化38】





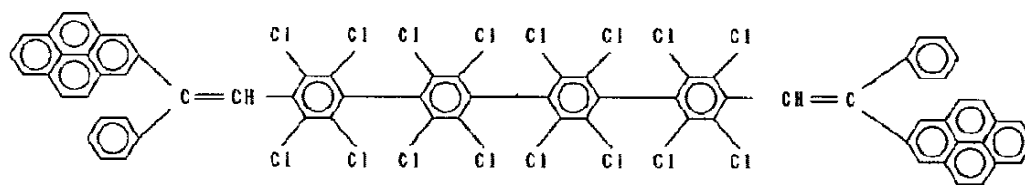
【0054】

* * 【化40】

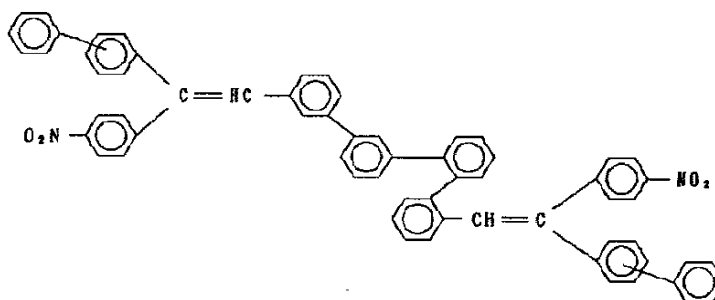


【0055】
(40)

* * 【化41】

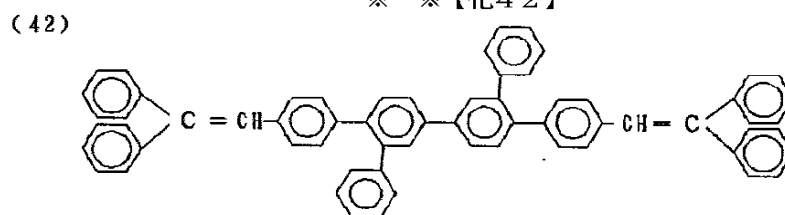


(41)

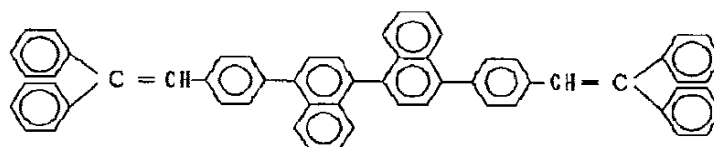


【0056】

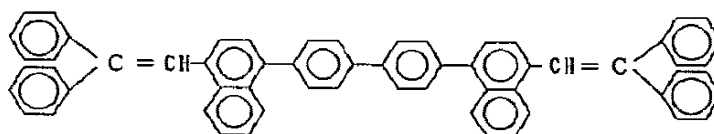
* * 【化42】



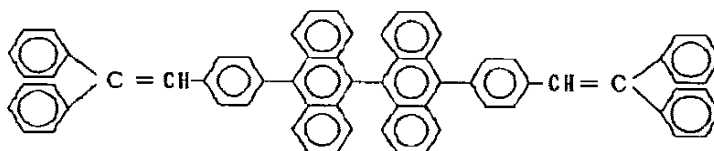
(43)



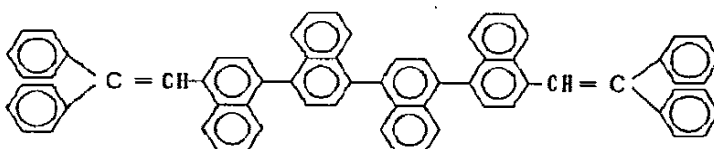
(44)



(45)



(46)

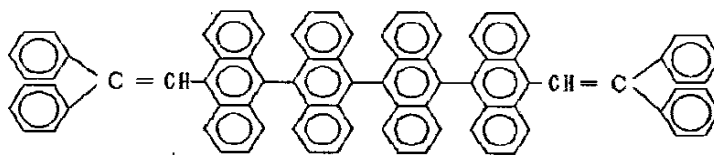


【0057】

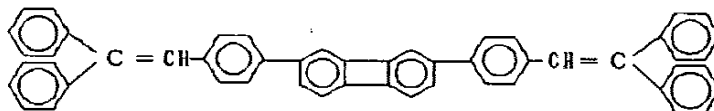
★ ★ 【化43】

35
(47)

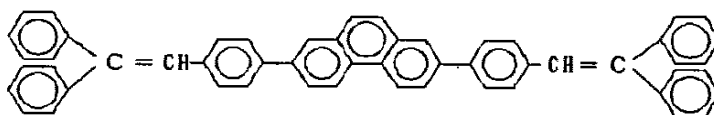
36



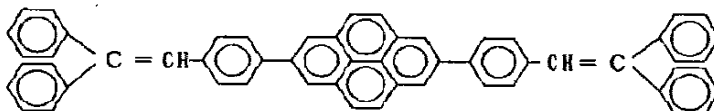
(48)



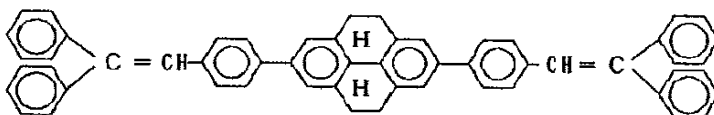
(49)



(50)

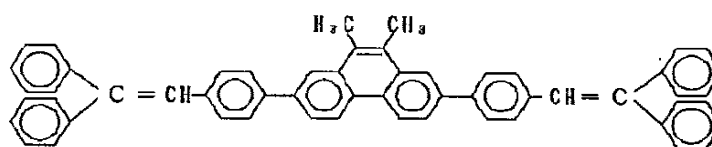


(51)

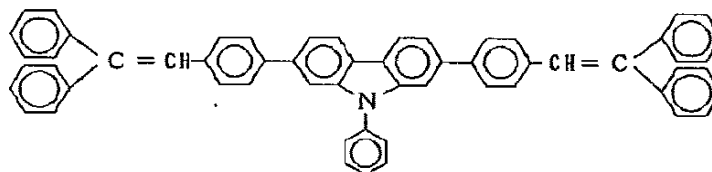


37
(52)

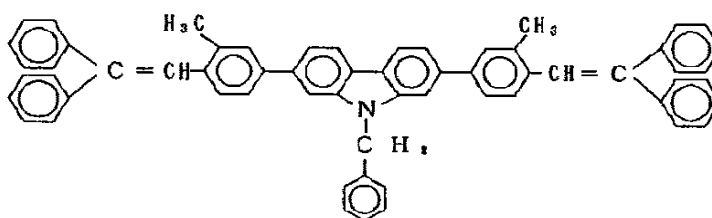
38



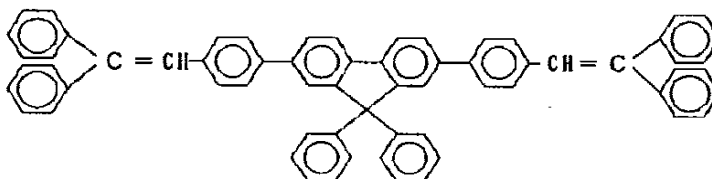
(53)



(54)



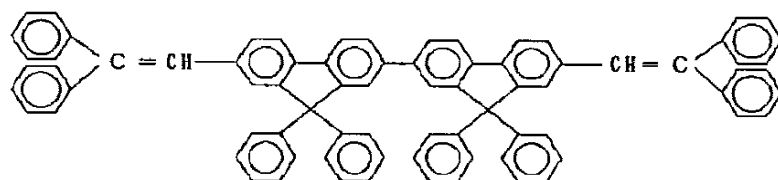
(55)



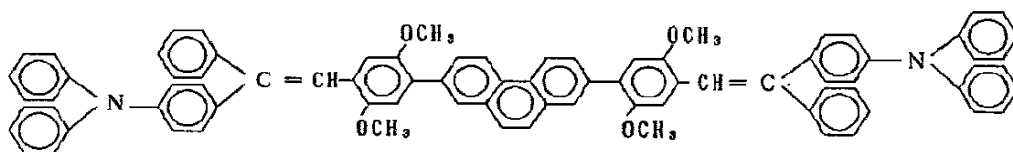
【0059】

* * 【化45】

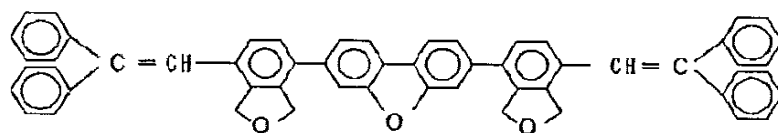
(56)



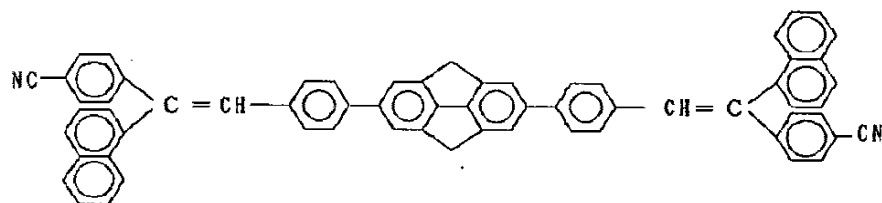
(57)



(58)

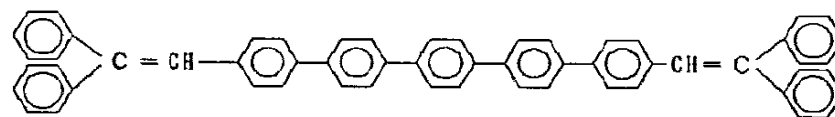


(59)

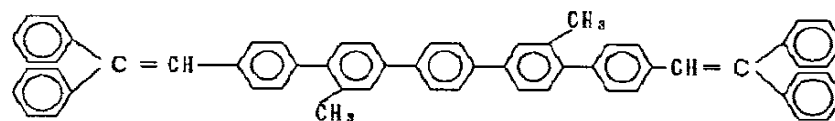


【0060】

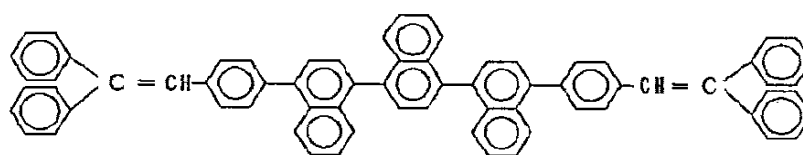
* * 【化46】

(60) ^{4 1}^{4 2}

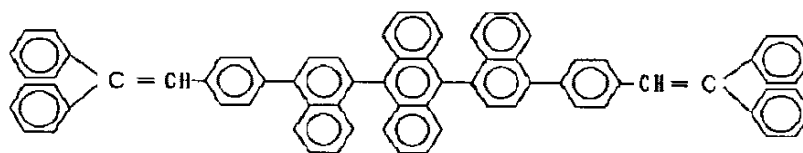
(61)



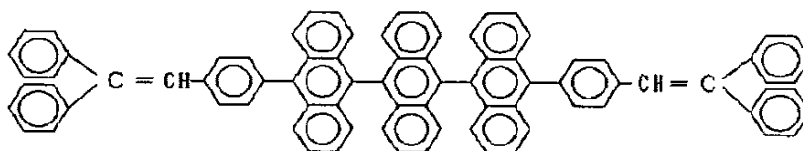
(62)



(63)



(64)



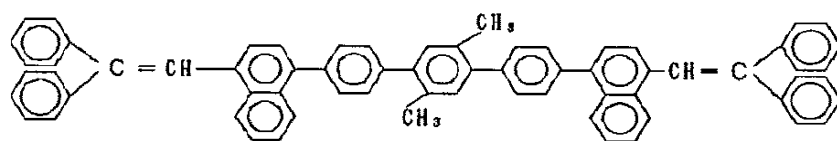
【0061】

* 30 * 【化47】

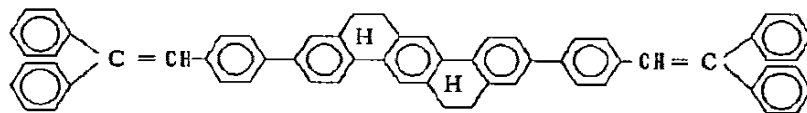
43

44

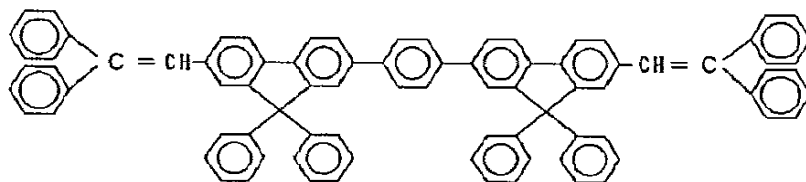
(65)



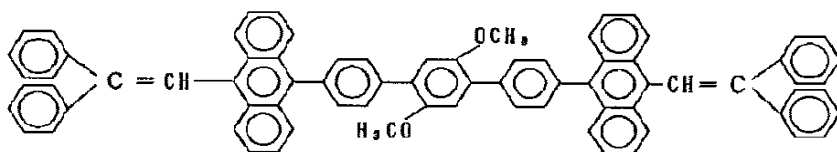
(66)



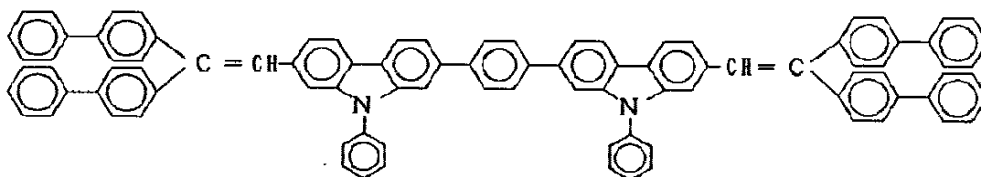
(67)



(68)



(69)

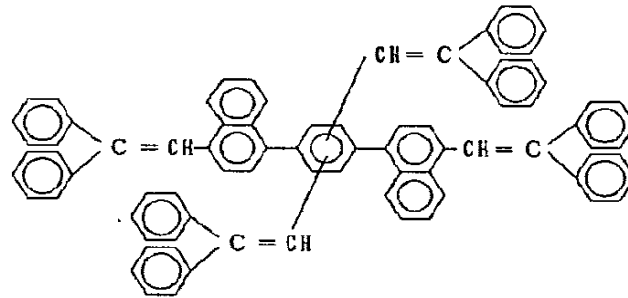


【0062】

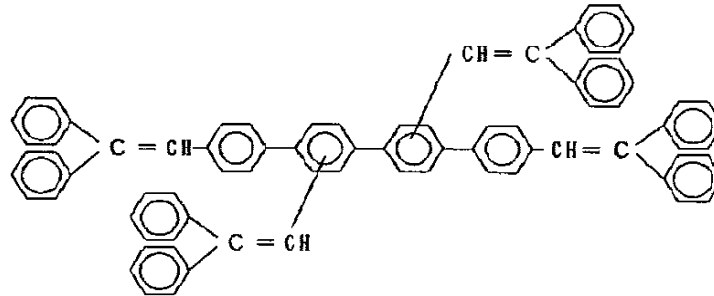
* * 【化48】

(70) 45

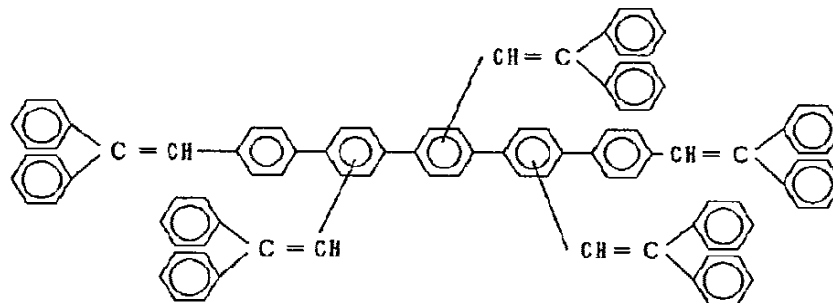
46



(71)



(72)



【0063】このようにして得られた本発明の前記一般式(Ⅰ)で表されるジスチリルアリーレン誘導体は、EL素子における発光材料として有効である。このジスチリルアリーレン誘導体を発光層とする場合は、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法などの公知の方法によって、一般式(Ⅰ)のジスチリルアリーレン誘導体を薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜とすることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり、例えば蒸着膜などを示すが、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは区別することができる。また、該発光層は、特開昭59-194393号公報などに開示されているように、樹脂などの結着剤と該化合物とを、溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化し、形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常5nmないし5μmの範囲で選定される。

【0064】このEL素子における発光層は、(1)電*

30* 界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさに違いがあってもよいし、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。この発光層に用いる前記一般式(Ⅰ)で表される化合物は、一般にイオン化エネルギーが6.0eV程度より小さいので、適当な陽極金属又は陽極化合物を選べば、比較的孔を注入しやすい。また電子親和力は2.8eV程度より大きいので、適当な陰極金属又は陰極化合物を選べば、比較的電子を注入しやすい上、電子、正孔の輸送能力も優れている。さらに固体状態の蛍光性が強いので、該化合物やその会合体又は結晶などの電子と正孔の再結晶時に形成された励起状態を光に変換する能力が大きい。

【0065】本発明の化合物を用いたEL素子の構成は、各種の態様があるが、基本的には、一対の電極(陽

極と陰極)間に、前記発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔注入輸送層や電子注入層を介在せればよい。介在方法としては、ポリマーへの混ぜ込みや同時求着がある。具体的には(1)陽極/発光層/陰極、(2)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極、

(3)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入層/陰極、(4)陽極/発光層/電子注入層/陰極などの構成を挙げることができる。該正孔注入輸送層や電子注入層は、必ずしも必要ではないが、これらの層があると発光性能が一段と向上する。また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来EL素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などから成るものを用いることができる。

【0066】このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nmないし1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0067】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/AlO₂、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nmないし1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。

【0068】本発明の化合物を用いるEL素子の構成は、前記したように、各種の態様があり、前記(2)又は(3)の構成のEL素子における正孔注入輸送層は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。その上、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子

は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積されEL素子の発光効率を向上させ、発光性能の優れたEL素子とする。

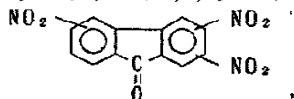
【0069】前記正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば10⁴~10⁶V/cmの電界印加時に、少なくとも10⁻⁶cm²/(V・秒)の正孔移動度をもつものが好適である。このような正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導電材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔注入輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0070】該電荷輸送材としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書などに記載のもの)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書などに記載のもの)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報などに記載のもの)、ポリアリーラルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-5555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報などに記載のもの)、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報などに記載のもの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報などに記載のもの)、アリーラルアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書などに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書な

どに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報などに記載のもの)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報などに記載のもの)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書, 特開昭54-59143号公報, 同55-52063号公報, 同55-52064号公報, 同55-46760号公報, 同55-85495号公報, 同57-11350号公報, 同57-148749号公報などに記載されているもの)、スチルベル誘導体(特開昭61-210363号公報, 同61-228451号公報, 同61-14642号公報, 同61-72255号公報, 同62-47646号公報, 同62-36674号公報, 同62-10652号公報, 同62-30255号公報, 同60-93445号公報, 同60-94462号公報, 同60-174749号公報, 同60-175052号公報などに記載のもの)などを挙げることができる。

【0071】これらの化合物を正孔伝達化合物として使用することができるが、次に示すボルフィリン化合物(特開昭63-295695号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書, 特開昭53-27033号公報, 同54-58445号公報, 同54-149634号公報, 同54-64299号公報, 同55-79450号公報, 同55-144250号公報, 同56-119132号公報, 同61-295558号公報, 同61-98353号公報, 同63-295695号公報などに記載のもの)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0072】該ボルフィリン化合物の代表例としては、ボルフィリン; 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィリン銅(II); 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィリン亜鉛(II); 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ボルフィリン; シリコンフタロシアニンオキシド; アルミニウムフタロシアニクロリド; フタロシアニン(無金属); ジリチウムフタロシアニン; 銅テトラメチルフタロシアニン; 銅フタロシアニン; クロムフタロシアニン; 亜鉛フタロシアニン; 鉛フタロシアニン; チタニウム*



などのニトロ置換フルオレノン誘導体、

【0075】

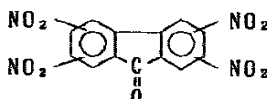
【化50】

*ムフタロシアニンオキシド; マグネシウムフタロシアニン; 銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また該芳香族第三級化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン; N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン; 2, 2'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン; 1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミン)-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミン)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベン; N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

【0073】上記EL素子における該正孔注入輸送層は、これらの正孔伝達化合物一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる正孔注入輸送層を積層したものであってもよい。一方、前記(3)の構成のEL素子における電子注入層(電子注入輸送層)は、電子伝達化合物からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子伝達化合物について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該電子伝達化合物の好ましい例としては、

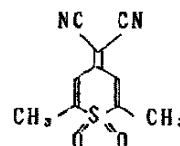
【0074】

【化49】



※

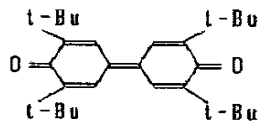
※



50 【0076】などのチオピランジオキシド誘導体、

【0077】

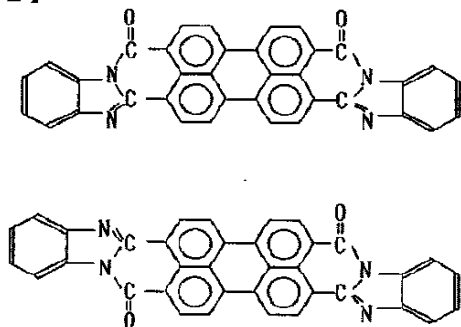
【化51】



【0078】などのジフェニルキノン誘導体〔「ポリマー・プレプリント (Polymer Preprints), ジャパン」第37巻, 第3号, 第681ページ (1988年) などに記載のもの〕、あるいは

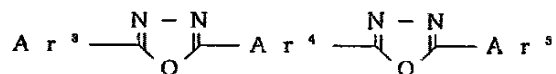
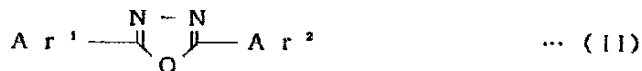
【0079】

【化52】



20

*



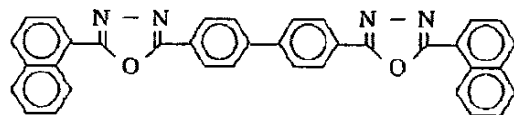
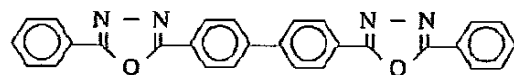
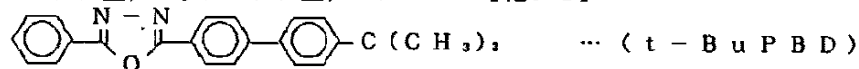
… (III)

【0082】(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 及び Ar^5 はそれぞれ独立に置換又は無置換のアリール基を示し、 Ar^4 は置換又は無置換のアリーレン基を示す。)で表される電子伝達化合物が挙げられる。ここで、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基等が挙げられ、アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ペリレニレン基、ピレ※

30※ニレン基等が挙げられる。また、置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この一般式 (II) 又は (III) で表される化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。一般式 (II) 又は (III) で表される化合物の具体例としては、

【0083】

【化54】

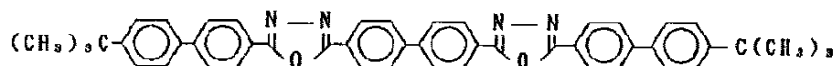
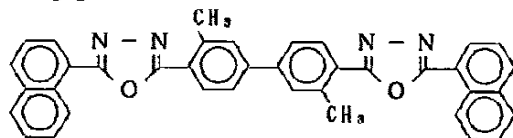


【0084】

★ ★【化55】

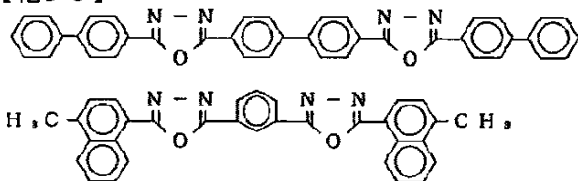
53

54



【0085】

【化56】



等が挙げられる。

【0086】「Appl.Phys.Lett.」第55巻、第1489ページ(1989年)に開示されているオキサジアゾール誘導体などを挙げることができる。なお、正孔注入輸送層及び電子注入層は電化の注入性、輸送性、障壁性のいずれかを有する層であり、上記した有機材料の他にSi系、SiC系、CdS系などの結晶性ないし非結晶性材料などの無機材料を用いることもできる。有機材料を用いた正孔注入輸送層及び電子注入層は発光層と同様に形成することができ、無機材料を用いた正孔注入輸送層及び電子注入層は真空蒸着法やスパッタリングなどにより形成できるが、有機及び無機のいずれの材料を用いた場合でも発光層のときと同様の理由から真空蒸着法により形成することが好ましい。

【0087】次に、本発明のEL素子を作製する好適な方法の例を、各構成の素子それぞれについて説明する。前記の陽極／発光層／陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μ m以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上に発光材料である一般式(I)で表されるスチリル化合物の薄膜を形成させ、発光層を設ける。該発光材料の薄膜化の方法としては、例えばスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、蒸着法が好ましい。該発光材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する発光層に用いる有機化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～400℃、真空度10⁻⁵～10⁻³Pa、蒸着速度0.01～50nm/sec、基板温度-50～+300℃、膜厚5nmないし5 μ mの範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこの発光層の形成後、そ

*の上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μ m以下、好まし

10 くは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

【0088】また、一对の電極間に正孔注入輸送材料、発光材料、電子注入材料を混合させた形で電極間に挟持させ発光層とした、陽極／発光層／陰極からなる素子の場合の作製方法としては、例えば適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入輸送材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール等の結着剤等からなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層の材料となる素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。あるいは、正孔注入輸送材料、電子注入材料および発光材料を同時蒸着させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。

30 【0089】次に、陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極から成るEL素子の作製法について説明すると、まず、陽極を前記のEL素子の場合と同様に形成したのち、その上に、正孔伝達化合物から成る薄膜をスピコート法などにより形成し、正孔注入輸送層を設ける。この際の条件は、前記発光材料の薄膜形成の条件に準じればよい。次に、この正孔注入輸送層の上に、順次発光層及び陰極を、前記EL素子の作製の場合と同様に設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製することも可能である。さらに、陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入層／陰極から成るEL素子の作製法について説明すると、まず、前記のEL素子の作製の場合と同様に、陽極、正孔注入輸送層、発光層を順次設けたのち、この発光層の上に、電子伝達化合物から成る薄膜をスピコート法などにより形成して、電子注入層を設け、次いでこの上に、陰極を前記EL素子の作製の場合と同様に設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陽極、電子注入層、発光層、正孔注入輸送

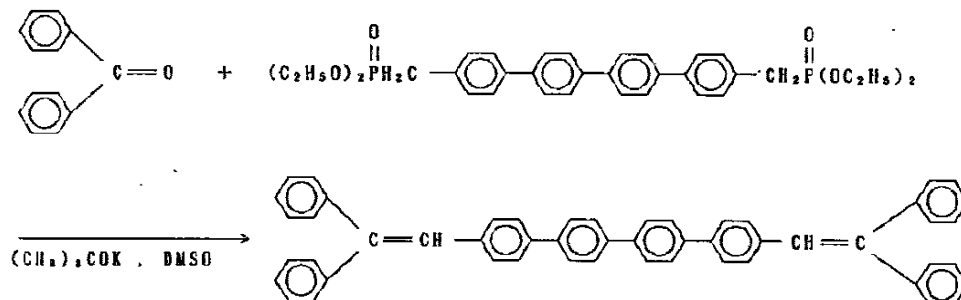
* 50

55

層、陽極の順に作製してもよい。

【0090】このようにして得られた本発明の有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を＋，陰極を一の極性として電圧1～30V程度を印加すると、発光が透明又は半透明の電極側より観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が＋，陰極が一の状態になったときのみ発光する。なお、*

合成スキーム



【0093】Arガス雰囲気下、100ミリリットルの三口フラスコにベンゾフェノン1.0グラム(0.00549モル)及びホスホン酸エステル1.2g(0.00198モル)をモレキュラシーブスで乾燥させたジメチルスルホキシド30ミリリットルに懸濁させた。この懸濁液を室温にて、カリウム-tertブトキシド0.5g(0.00446モル)を加えて反応させた。反応物は直ちに、赤茶色懸濁液を呈した。反応温度27℃に保ったまま、1時間程度攪拌すると、この反応物は黄色懸濁液を呈した。さらに、2時間攪拌させた後、メタノール40ミリリットルを加えて、黄色沈殿を濾取した。次いで、この黄色

沈殿物をトルエン100ミリリットルに懸濁させ、目的物を加熱抽出した後、トルエンを留去することにより、白色粉末0.44gを得た。収率は34%であり、得られた粉末の融点は292℃であった。さらに、得られた白色粉末をボード温度320℃にて、昇華精製することにより、0.32グラムの精製粉末を得た。

【0094】この精製粉末の質量分析(FD-MS)測定を行うと、 $m/z = 662$ ($M^+ : z = 1$)， 331 ※

56

*印加する交流の波形は任意でよい。

【0091】

【実施例】次に本発明を、製造例、実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。

製造例1

【0092】

【化57】

20※ ($M^+ : z = 1$)であった。また、トルエン溶媒中で吸収スペクトルを測定すると、 $\lambda_{\max} = 350.6 \text{ nm}$ ($\epsilon = 69900$)であり、350nm励起で蛍光スペクトルを測定すると、 $\lambda_{\max}(\text{EM}) = 430, 443, 470 \text{ nm}$ であった。さらに、大気下光電子分光法(AC-1:理研計器製)にて測定した粉末のイオン化ポテンシャルは、5.86 eV(500nW)であった。以上の結果から、得られた精製粉末は、目的とするスチリル化合物(1)であることが確認された。このスチリル化合物(1)である4,4'''-ビス(2,2-ジフェニルビニル)クォーターフェニル(以下、DPVQPと略すことがある。)は、融点が292℃であった。ガラス転移温度は104℃であった。

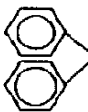
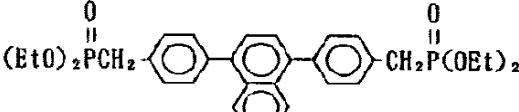
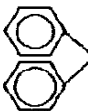
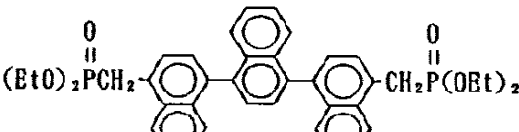
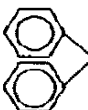
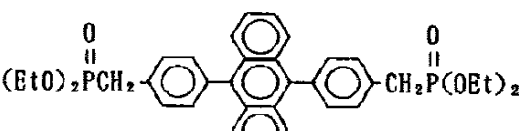
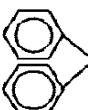
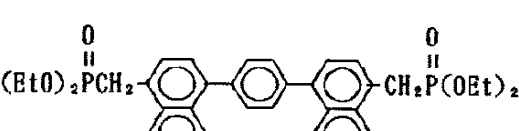
【0095】製造例2～9

第1表に記載の原料を用いた以外は、製造例1と同様にして、化合物2～9を合成した。測定した物性値を第1表に示す。

【0096】

【表1】

第 1 表 - 1

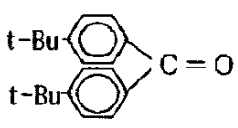
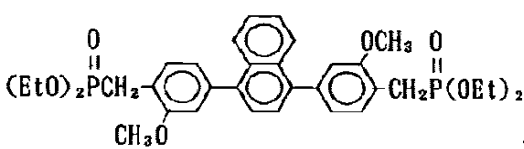
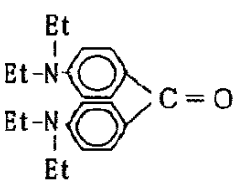
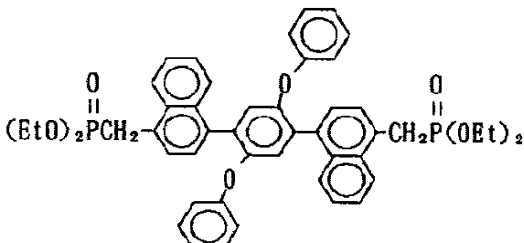
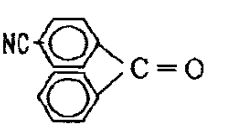
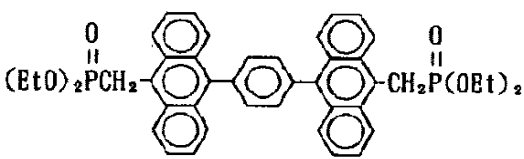
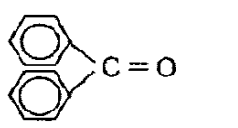
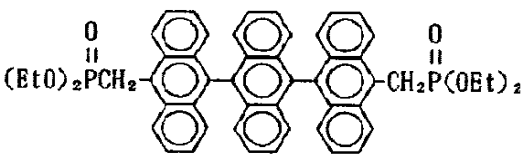
		ケトン	ホスホン酸エステル
製 造 例	2	 1.0 g	 1.2 g
	3	 2.0 g	 2.7 g
	4	 2.7 g	 4.2 g
	5	 2.0 g	 2.5 g

注) EtO: エトキシ基

【0097】

* * 【表2】

第 1 表 - 2

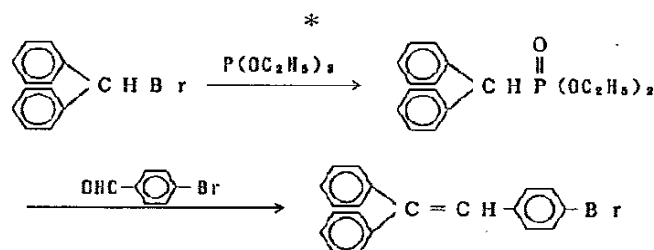
		ケトン	ホスホン酸エステル
製 造 例	6	 2.9 g	 2.8 g
	7	 3.1 g	 3.0 g
	8	 2.1 g	 2.8 g
	9	 2.0 g	 3.0 g

注) EtO : エトキシ基
Et : エチル基
t-Bu : ターシャルブチル基

第 1 表 - 3

		化合物番号	収量 g	性 状	融 点 (°C)	T _g (°C)	質量分析 (FD-MS)
		略 号	収率 %				
製 造 例	2	(1)	1.0 g	淡黄色 粉末	240	78	m/z=636 (M ⁺ :Z=1) m/z=318 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		DPVDPNA	77%				
	3	(4)	2.3 g	淡黄色 粉末	251	108	m/z=736 (M ⁺ :Z=1) m/z=368 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		DPVTNA	80%				
	4	(2)	4.0 g	淡黄色 粉末	332	105	m/z=686 (M ⁺ :Z=1) m/z=343 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		DPVDPAN	88%				
	5	(3)	3.2 g	淡黄色 粉末	235	79	m/z=686 (M ⁺ :Z=1) m/z=343 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		DPVDNAB	(%)				
	6	(15)	1.8 g	淡黄色 粉末	298	102	m/z=922 (M ⁺ :Z=1) m/z=461 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		DBPVDPDMOB	54%				
	7	(16)	2.2 g	黄 色 粉末	264	87	m/z=1042 (M ⁺ :Z=1) m/z=521 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		DAPVDNDPOB	60%				
	8	(17)	1.0 g	黄 色 粉末	253	81	m/z=838 (M ⁺ :Z=1) m/z=419 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		CPPVDAB	75%				
	9	(6)	2.2 g	淡黄色 粉末	350	110	m/z=892 (M ⁺ :Z=1) m/z=446 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		DPVTAN	65%				

【0099】製造例10 (化合物(27), DPVD * 【化58】
PDMBiの合成)



【0100】ジフェニルブロモメタン200g (0.8mol)と亜リン酸トリエチル146g (1mol)を120~130度にて8h加熱攪拌した。反応後冷却し、n-ヘキサン500mlにてデカンテーションを行い、※50

※溶媒留去して黄色液体284g (定量的)を得た。次に上記ホスホン酸エステル284gとp-ブロモベンズアルデヒド182g (0.9mol)をDMSO 1リットルに溶解し、カリウム-ターボトキシド113gを数回

63

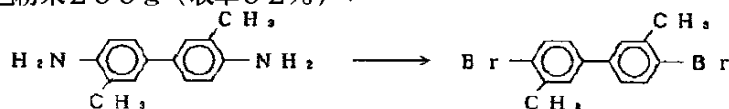
64

に分けて室温にて加えた。その後室温で8h攪拌後、3.5リットルの水に反応物を投入し、クロロホルム1リットルにて3回抽出した。これをさらにシリカゲルカラム精製することにより、白色粉末206g(収率62%)*

*を得た。

【0101】

【化59】

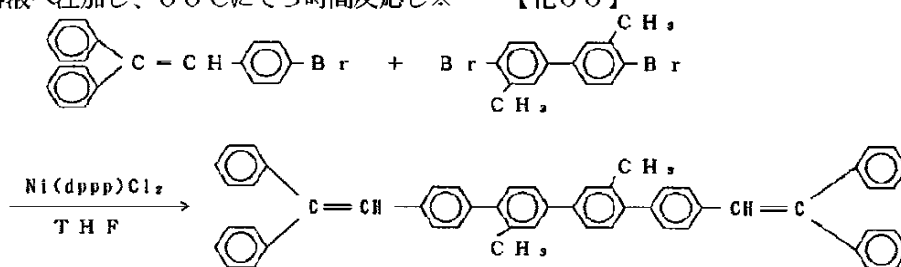


【0102】原料のジアミン化合物50g(0.23mol)を48%HB r水320ml,水960ml,酢酸560mlに懸濁し、5℃以下に冷却した。冷却後NaNO₂ 35g/水430mlを5℃以下で20分で滴下し、同温で1時間攪拌した。その後ジアゾニウム塩水溶液をCuBr水溶液へ注加し、60℃にて3時間反応し※

※た。反応後冷却し、酢酸エチル1リットルで3回抽出し、水洗しMgSO₄にて乾燥した。さらにシリカゲルカラム精製することにより、白色粉末32g(収率%)を得た。

【0103】

【化60】



【0104】前記(1)で合成したブロモ体68g(0.2mol)を600mlの脱水THF(関東化学製)に溶解させ、これをMg7.2g/80mlTHFへ50℃~60℃にて滴下した。滴下終了後、反応物をさらに1時間環流し、グリニヤール試薬を調整した。次に、1リットルの三つ口フラスコに、(2)で合成したジブロモ体23g(0.07mol)と1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンニッケル(II)クロライド[Ni(dppp)Cl₂]2.0g(3.7×10⁻³mol)と脱水THF230mlを入れた。これをAr gas雰囲気下、内温50~60℃に保ちながら、上記グリニヤール試薬を1時間かけて滴下した。滴下終了後反応物を、8h環流攪拌し、放冷後反応物を3規定HCl水溶★

★液500mlへ投入した。生成した沈殿を、水洗し、乾燥後、シリカゲルカラムを用い、展開溶媒塩化メチレンにて精製した。白色粉末21.6(収率46%)が得られた。さらにこれを昇華精製することにより、18gの昇華精製品が得られた。この化合物の融点は241℃であり、ガラス転移温度(Tg)は74℃であった。

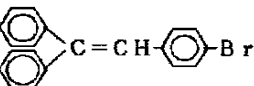
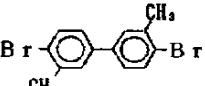
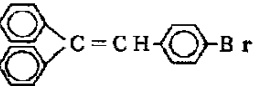
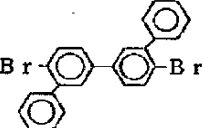
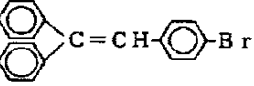
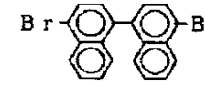
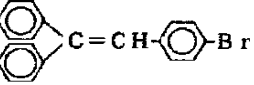
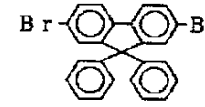
【0105】製造例11~14

第2表に記載の原料を用いた以外は、製造例10と同様にして、化合物11~14を合成した。測定した物性値を第2表に示す。

【0106】

【表4】

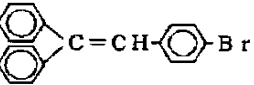

第 2 表 - 1

		プロモ体	ジプロモアリーレン
製 造 例	10	 68 g	 23 g
	11	 34.7 g	 16 g
	12	 48.8 g	 20 g
	13	 21.0 g	 12 g

【0107】

* * 【表5】

第 2 表 - 2

		プロモ体	ジプロモアリーレン
製 造 例	14	 39 g	 15 g

【0108】

* * 【表6】

第 2 表 - 3

		化合物番号	収量 g	性 状	融 点 (°C)	T _g (°C)	質量分析 (FD-MS)
		略 号	収率 %				
製 造 例	10	(27)	21 g	白 色 粉末	241	74	m/z=690 (M ⁺ :Z=1) m/z=345 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		DPVDPMBi	46 %				
	11	(42)	8.0 g	白 色 粉末	232	106	m/z=814 (M ⁺ :Z=1) m/z=407 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		DPVDPDPBi	28 %				
	12	(43)	9.6 g	淡黄緑 色粉体	-	112	m/z=762 (M ⁺ :Z=1) m/z=381 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		DPVDPDN	26 %				
	13	(55)	5.1 g	淡黄色 粉体	275	104	m/z=662 (M ⁺ :Z=1) m/z=331 (M ²⁺ :Z=2)
		DPVDPDPF	30 %				
	14	(60)	13 g	淡黄緑 色粉体	353	-	m/z=738 (M ⁺ :Z=1) m/z=369 (M ²⁺ :Z=2) のみ
		DPVDPTP	62 %				

【0109】実施例1

25mm×75mm×1.1mmのサイズのガラス基板上にITO（インジウムチンオキシド）電極を100nmの厚さに成膜したものを透明指示基板とした。これをイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄したのち、純水で5分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。次に、この透明指示基板を市販の真空蒸着装置〔日本真空技術（株）製〕の基板ホルダーに固定し、5個のモリブテン製抵抗加熱ポートそれぞれに、化合物4、4'-ビス（N，N-ジ（3-トリル）アミノ）-4''-フェニルトリフェニルアミン（TAPTPA）を500mg、N，N'-ジフェニル-N，N'-ビス（1-ナフチル）-〔1，1'-ビフェニル〕-4，4'-ジアミン（NPD）200mg、製造例1で得られたDPVQPを200mg、4，4'-ビス〔2-〔4-（N，N-ジフェニルアミノ）フェニル〕ビフェニル〕ビフェニル（DPAVBi）200mg及びトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Alq）100mgを入れた。

【0110】真空チャンバー内を1×10⁻⁴Paまで減圧したのち、まずTAPTPA入りのポートを加熱してTAPTPAを基板上に体積させ、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。次いで、NPD入りのポートを加熱し、NPDを蒸発させて、膜厚40nmの正孔輸送層を成膜した。次に、DPVQP入りのポートとDPAV*50

*Bi入りのポートを同時に加熱蒸発させて、正孔輸送層上に、混合発光層として40nm積層蒸着した〔混合比は、DPVBi：DPAVBi=40：1（重量比）〕。最後に、Alq入りのポートを加熱してAlqを発光層上に体積させ、膜厚20nmの電子注入層を成膜した。

【0111】次に、これを真空層から取り出し、上記電子注入層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。タングステン製バスケットに銀ワイヤー0.5gを入れ、別のモリブテン製ポートにマグネシウムリボン1gを入れたのち、真空槽内を1×10⁻⁴Paまで減圧して、マグネシウムを1.8nm/secの蒸着速度及び銀を0.1nm/secの蒸着速度で同時蒸着して、マグネシウム：銀混合電極を作製した。得られた素子に、ITO電極を陽極、マグネシウム：銀混合電極を陰極して、8Vの電圧を印加し、発光テストを行ったところ、青色の均一発光が得られた。初期性能は、印加電圧8.9Vで電流密度1.9mA/cm²、輝度94.4cd/m²、発光効率1.71ルーメン/Wであった。この素子を初期輝度100cd/m²にて、窒素気流中で、定電流駆動させると、輝度が50cd/m²になる半減時間は1000時間であった。この素子をガラスのハウジングを設けて、この中に不活性液体を入れることにより封止した。封止した素子を恒温恒湿試験装置に入れ、70℃、90%の環境下で保存した。任意の時間取り出し、輝度計にて色度を測定した。

その結果、この素子は500時間以上色変化することなく安定であった。このように、発光特性もよく、耐熱性に優れた有機EL素子を提供することができた。

【0112】実施例2～14

実施例1において、製造例1で得られたDPVQPの代わりに、製造例2～14で得られた第3表記載の発光材料化合物を用いた以外は、実施例1と同様の構成の素子*

*を作製し、同様にして素子の性能を測定した。結果を第3表に示す。また、封止方法及び耐熱性試験条件(70℃, 90%)も同一にした場合の色変化が始まるまでの保存寿命を第3表に示す。但し、測定は500時間までとした。

【0113】

【表7】

第 3 表 - 1

	発光材料 化合物	印加 電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝 度 (cd/m ²)
実 施 例	2 DPVDPNA	10	4.9	161
	3 DPVTNA	10	4.6	173
	4 DPVDPAN	6.5	3.5	128
	5 DPVDNAB	8	3.8	135
	6 DBPVDPDMOB	8	4.5	170
	7 DAPVDNDPOB	8	3.2	118
	8 CPPVDAB	8	4.2	98.5
	9 DPVTAN	8	5.1	160
	10 DPVDPDMBi	8	3.7	150
	11 DPVDPDPBi	8	4.1	167
	12 DPVDPDN	8	3.4	145
	13 DPVDPDPF	8	4.7	115
	14 DPVDPTP	8	3.2	140
比較 例	1 DPVBi	7.5	1.6	100

【0114】

【表8】

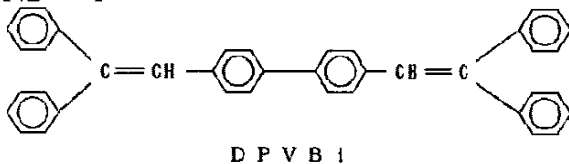
71
第 3 表 - 2

		輝度 電流密度	発光 効率 (lm/w)	70℃, 90%湿度 保存寿命 (時間)
実 施 例	2	33	1.05	320
	3	37	1.20	260
	4	37	1.8	500
	5	38	1.4	335
	6	38	1.5	500
	7	37	1.5	340
	8	23	0.93	420
	9	31	1.25	500
	10	41	1.61	310
	11	41	1.62	500
	12	42	1.70	450
	13	23	1.00	350
	14	43	1.74	500
比較 例	1	62.5	2.6	100

【0115】比較例1

実施例1において、製造例1で得られたDPVQPの代わりに、下記式

【化61】



72

で表されるDPVBiを発光材料化合物に用いた以外は、実施例1と同様の構成の素子を作製し、同様にして素子の性能を測定した。結果を第3表に示す。また、封止方法及び耐熱性試験条件(70℃, 90%)も同一にした場合の色変化が始まるまでの保存寿命を第3表に示す。但し、測定は500時間までとした。

【0116】上記比較例1より明らかのように、DPVBiでも発光特性はある程度良好なものの、70℃, 90%湿度で100時間保存した場合には、色変化した。

- 10 一方、上記実施例1～14においては、発光効率は1.0ルーメン/W以上有り、且つ、70℃, 90%湿度で保存した場合、色変化するのは260～500時間経過した以後であった。これらの結果は、比較例1で用いた発光材料DPVBiでは、ガラス転移温度(T_g)が63.6℃と低いのにに対し、製造例1～14の発光材料は、ガラス転移温度が74℃～112℃と高いために、実施例において70℃, 90%湿度で保存した場合の色変化するまでの時間も長くなったものと考えられる。

【0117】

- 20 【発明の効果】以上の如く、本発明で用いられるジスチリルアリーレン誘導体を含む有機EL素子は、従来のスチリル化合物等を含む素子と比較して、EL発光特性に優れ、且つ、熱安定性にも優れた長寿命の素子である。従って、本発明のEL素子は、様々な工業分野において有効に利用することができる。

PAT-NO: JP408333569A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08333569 A
TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE
ELEMENT
PUBN-DATE: December 17, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AZUMA, HISAHIRO	
MATSUURA, MASAhide	
SAKAI, TOSHIO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IDEMITSU KOSAN CO LTD	N/A

APPL-NO: JP08082922
APPL-DATE: April 4, 1996

INT-CL (IPC): C09K011/06 , H05B033/14

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an element emitting blue light, containing a specific distyrylarylene derivative having a polyphenyl group as a central skeleton, exhibiting excellent electroluminescence characteristics and having excellent heat

stability.

CONSTITUTION: This electroluminescence element contains a distyrylarylene derivative of formula I [(1), (m) and (n) are each 0 or 1; $1+m+n \geq 1$; when (1 is 1 and (m) and (n) are 0, R1 to R12 are each H, a 1-6C alkyl, etc., provided that at least one pair of R1 and R2, R3 and R4, R5 and R6, R7 and R8, R9 and R10 or R11 and R12 bonds with each other to form an (un)saturated 5 or 6-membered ring; when (1) and (m) are 1 and (n) is 0, R3', R4', R9' and R10' are each H, a 1-6C alkoxy, etc.; when (1), (m) and (n) are 1, R3", R4", R9" and R10" are each H, amino, etc.]. The compound of formula is preferably used as a material constituting the light-emitting layer in the form of a molecular built-up film. The thickness of the luminescent layer is usually 5nm to 5 μ m. The compound of formula I can be produced e.g. by condensing a compound of formula II with a compound of formula III [X and Y are each a (substituted) 6-20C aryl].

COPYRIGHT: (C)1996, JPO